

004336477

WPI Acc No: 1985-163355/198527

Photomask blank - comprises chromium oxide-nitride layer on chromium carbide-nitride layer NoAbstract Dwg 1/1

Patent Assignee: HOYA CORP (HOYA )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 60095437	A	19850528	JP 83202021	A	19831028	198527 B
<u>JP 87037385</u>	<u>B</u>	<u>19870812</u>				<u>198735</u>

Priority Applications (No Type Date): JP 83202021 A 19831028

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 60095437	A	24
-------------	---	----

## ⑫ 特許公報 (B2)

昭62-37385

⑬ Int. Cl.  
G 03 F 1/00  
H 01 L 21/30識別記号  
GCA厅内整理番号  
V-7204-2H  
Z-7376-5F

⑭ 公告 昭和62年(1987)8月12日

発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 フォトマスクブランク

⑯ 特願 昭58-202021

⑯ 公開 昭60-95437

⑯ 出願 昭58(1983)10月28日

⑯ 昭60(1985)5月28日

⑰ 発明者 松井 茂和 東京都新宿区西新宿1丁目13番12号 株式会社保谷硝子内  
⑯ 出願人 ホーヤ株式会社 東京都新宿区中落合2丁目7番5号  
審査官 石井 良和

1

2

## ⑮ 特許請求の範囲

1 透明基板上に、クロム炭化物及びクロム窒化物を含有するクロム炭化窒化物膜と、クロム膜と、クロム酸化物及びクロム窒化物を含有するクロム酸化窒化物膜とを順次積層していることを特徴とするフォトマスクブランク。

2 特許請求の範囲第1項記載において、前記クロム膜がクロム炭化物を含有することを特徴とするフォトマスクブランク。

## 発明の詳細な説明

本発明は、半導体集積回路などの製造工程において用いられるフォトマスク用材料としてのフォトマスクブランクに関する。

このフォトマスクブランクは、基本構造として、透明基板上に遮光性物質からなる遮光膜を被覆してなり、この遮光膜上に感光性物質のフォトレジスト層を塗布したものを所定のパターンに露光・現象し、次にエッチング処理して残留レジスト層を除去後に、所定のパターンに遮光膜を形成してなるフォトマスクとして使用されている。そして、遮光性物質としては、耐久性の有利点から、金属クロムが使用されている。

しかしながら、このようなフォトマスクブランクは、金属クロム膜の表面及び裏面における光反射率が50~60%と高いために、マスクのパターン合わせの際にマスク合わせ精度が劣り、結果としてパターン精度が低下する欠点を有する。

この欠点を除去するためには、表面及び裏面の光反射率をそれぞれ10%以下(波長: 400~450nm)及び20%以下(波長: 450~550nm)にする

ことが要求されている。そして、この要求に応える手段として、透明基板上に第1酸化クロム膜と、クロム膜と第2酸化クロム膜を順次形成したフォトマスクブランクが提案されている。第1及び第2酸化クロム膜はそれぞれ裏面及び表面の光反射率を低くするためのものであり、金属クロム又は酸化クロム ( $Cr_2O_3$ )を使用した、酸素ガス雰囲気中での反応性真空蒸着により形成される。

しかしながら、第1及び第2酸化クロム膜を形成する工程において、加熱ボードが酸化されて劣化し、酸素ガス圧の少しの変動に対しても、成膜速度及び膜の酸化度が大きく変化するために、安定した酸化膜を形成するための反応性真空蒸着の制御が困難であり、前述したフォトマスクを製造する際のエッティング工程においても、そのエッティング速度が大きく変化し、中間層のクロム膜とのエッティング速度の差がアンダーカットとなり、パターン形状を悪化させる欠点があつた。また、上記酸化度の差は、透明基板との付着力に影響を与える、更に両面、特に裏面の光反射率にも影響を与える欠点があつた。

本発明は、上記のような従来の欠点を除去するためになされたものであり、裏面反射防止膜としてクロム炭化物及びクロム窒化物を含有するクロム炭化窒化物膜を、表面反射防止膜としてクロム酸化物及びクロム窒化物を含有するクロム酸化窒化物膜を成膜することにより、安定した特性を有する両面反射防止用のフォトマスクブランクを提供することを目的としている。

以下、実施例を挙げて本発明を説明する。

第1図は本発明の一実施例を示し、先ず、表面を精密研磨したソーダライムガラスを素材にした透明基板1を用意する。そして、プレナーマグネットロン直流スパッタリング法において、モル比: Ar35、N<sub>2</sub>55及びCH<sub>4</sub>10の混合ガス(圧力: 2 × 10<sup>-3</sup>Torr)中でガスプラズマをつくり、イオン化したArガスをクロム・ターゲットに当てて、そこからクロム原子をたたき出し、そのクロム原子が活性化されたN<sub>2</sub>及びCH<sub>4</sub>のガスと反応して、クロム炭化物(CrxCy)及びクロム窒化物(CrxNy)を含むクロム炭化窒化物膜(CrxCyNz)2(膜厚: 300Å)を透明基板1上に積層する。なお、後述するエッティング速度は、クロム炭化物の炭化物を増大した場合に遅くなり、クロム窒化物の窒化度を増大した場合に逆に早くなる傾向を予め考慮して、各膜のエッティング速度を同一になるように混合ガス比を選定している。

次に、同様なスパッタリング法において、モル比: Ar91、CH<sub>4</sub>9の混合ガス(圧力: 2 × 10<sup>-3</sup>Torr)中でクロム炭化物(CrxCy)を含むクロム膜3(膜厚: 600Å)を前述したクロム炭化窒化物膜2上に積層させ、更に、モル比: Ar80、NO20の混合ガス(圧力: 1.3 × 10<sup>-3</sup>Torr)中でクロム酸化物(CrxOy)及びクロム窒化物(CrNy)を含むクロム酸化窒化物膜(CrxOyNz)4(膜厚: 250Å)を積層させた。なお、前述したNOガスは、スパッタリングのガス反応において異常な酸化度を抑制すると共に、後述するエッティング速度をCr単独のものより遅くなるように作用する。そして、合計膜厚1150Åで光学濃度の基準値3.0を得ると共に、表面及び裏面の光反射率がそれぞれ7～8%(波長: 400～450nm)及び17～18%(波長: 450～550nm)となり、ほぼ一定の低い値を得たフォトマスクブランクを製作した。

次に、本例のフォトマスクブランクにフォトレストAZ-1350(シプレイ・ファーイースト

株、商品名)を塗布し、露光・現像後、エッティング工程において、硝酸第二セリウムアンモニウム165gと過塩素酸(70%)42mlに純水を加えて1000mlにしたエッティング液(19～20°C)でバターンを形成した場合、約50秒間エッティングすると、各膜2、3及び4共にエッティング速度はほぼ同一であり、膜間のアンダーカットも生じなかつた。また、10秒当りのバターン幅の減少量(サイドエッチ量)は約0.09μm/10秒であり、従来のサイドエッチ量(0.2μm/10秒)より大幅に改良された。

次に、本発明の変形例を挙げれば、先ず透明基板1についてはソーダライムガラスの他にアルミニボロシリケートガラス等の他の硝種のガラスや合成石英でもよいし、クロム炭化窒化物膜2、クロム膜3及びクロム酸化窒化物膜4の各混合ガス比については、個々のガスの特性に応じて適宜選定すればよいし、クロム膜3にクロム炭化物を含有させない場合でも同様である。また、スパッタリングについては交流式のものは勿論のこと、反応性真空蒸着やイオンプレーティングを使用してもよい。

以上の通り、本発明によれば、裏面反射防止膜と中間のクロム膜において完全に酸化物を排除し、表面反射防止膜において酸化度を抑制して成膜していることから、酸化作用による成膜制御の異常を除去し、透明基板との付着力も一定にすることができる。また、両面の光反射率を広い波長にわたつてほぼ一定した低い値にすることができる。膜間のアンダーカットとサイドエッチ量も低減できることから、バターン幅の精度を向上させることができる。

#### 図面の簡単な説明

第1図は本発明による実施例のフォトマスクブランクを示す断面図である。

1……透明基板、2……クロム炭化窒化物膜、3……クロム膜、4……クロム酸化窒化物膜。

第1図

